



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

⑯ Veröffentlichungsnummer: **0 228 003**
B1

⑰

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

⑲ Veröffentlichungstag der Patentschrift:
04.04.90

⑳ Int. Cl.: **C08G 18/08, C08G 18/10,**
C09D 175/04, C08G 18/32,
C08G 18/65, B05D 7/16

㉑ Anmeldenummer: **86117295.5**

㉒ Anmeldetag: **11.12.86**

㉓ Wasserverdünntbares Überzugsmittel zur Herstellung der Basisschicht eines Mehrschichtüberzuges.

㉔ Priorität: **21.12.85 DE 3545618**

㉕ Patentinhaber: **BASF Lacke + Farben Aktiengesellschaft, Max-Winkelmann-Strasse 80, D-4400 Münster(DE)**

㉖ Veröffentlichungstag der Anmeldung:
08.07.87 Patentblatt 87/28

㉗ Erfinder: **Hille, Hans Dieter, In der Schlade 24, D-5060 Bergisch-Gladbach(DE)**

㉘ Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
04.04.90 Patentblatt 90/14

㉙ Erfinder: **Ebner, Franz, Nonnengarten 4, D-8702 Kist(DE)**
Erfinder: **Drexler, Hermann-Josef, Dr., An der Bleiche 13, D-4402 Greven(DE)**

㉚ Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE ES FR GB IT LI NL SE

㉛ Entgegenhaltungen:
EP-A- 0 022 452
EP-A- 0 089 497
EP-A- 0 148 970
US-A- 3 438 940

EP O 228 003 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingeleitet, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung

Die Erfindung betrifft eine Basisbeschichtungszusammensetzung zur Herstellung von mehrschichtigen, schützenden und/oder dekorativen Überzügen auf Substratoberflächen bestehend aus einer wäßrigen Dispersion, die

- a) als filmbildendes Material mindestens ein unvernetztes Polyurethanharz mit einer Säurezahl von 5 bis 70, welches hergestellt worden ist, indem aus
 - (A) linearen Polyether- und/oder Polyesterdiolen mit einem Molekulargewicht von 400 bis 3000
 - (B) Diisocyanaten und
 - (C) Verbindungen, die zwei gegenüber Isocyanatgruppen reaktive Gruppen enthalten, wobei zumindest ein Teil der als Komponente (C) eingesetzten Verbindungen mindestens eine zur Anionenbildung befähigte Gruppe aufweist, die vorzugsweise vor der Umsetzung mit einem tertiären Amin neutralisiert worden ist,
- ein endständige Isocyanatgruppen aufweisendes Zwischenprodukt hergestellt worden ist, dessen freie Isocyanatgruppen anschließend mit
- (D) weiteren, gegenüber Isocyanatgruppen reaktiven Gruppen enthaltenden Verbindungen umgesetzt worden sind,
- (b) Pigmente und
- (c) weitere übliche Additive enthält.

Insbesondere bei der Automobillackierung aber auch in anderen Bereichen, in denen man Überzüge mit guter dekorativer Wirkung und gleichzeitig einen guten Korrosionsschutz wünscht, ist es bekannt, Substrate mit mehreren, übereinander angeordneten Überzugsschichten zu versehen.

Mehrschichtlackierungen werden bevorzugt nach dem sogenannten "Basecoat-Clearcoat"-Verfahren aufgebracht, d.h. es wird ein pigmentierter Basislack vorlackiert und nach kurzer Abluftzeit ohne Einbrennschritt (Naß-in-Naß-Verfahren) mit Klarlack überlackiert. Anschließend werden Basislack und Klarlack zusammen eingearbeitet.

Besonders große Bedeutung hat das "Basecoat-Clearcoat" Verfahren bei der Applikation von Automobil-Metalleffektlacken erlangt.

Wirtschaftliche und ökologische Gründe haben dazu geführt, daß versucht wurde, bei der Herstellung von Mehrschichtüberzügen wäßrige Basisbeschichtungszusammensetzungen einzusetzen.

Überzugsmittel zur Herstellung von Basischichten für mehrschichtige Automobillackierungen müssen nach dem heute üblichen rationellen "Naß-in-Naß"-Verfahren verarbeitbar sein, d.h. sie müssen nach einer möglichst kurzen Vortrockenzeit mit einer (transparenten) Deckschicht überlackiert werden können, ohne störende Anlöseerscheinungen zu zeigen.

Bei der Entwicklung von Überzugsmitteln für Basischichten von Metall-Effektlacken müssen außerdem noch weitere Probleme gelöst werden. Der Metalleffekt hängt entscheidend von der Orientierung der Metall-Pigmentteilchen im Lackfilm ab. Ein

im "Naß-in-Naß"-Verfahren verarbeitbarer Metalleffekt-Basislack muß demnach Lackfilme liefern, in denen die Metall-Pigmente nach der Applikation in einer günstigen räumlichen Orientierung vorliegen und in denen diese Orientierung schnell so fixiert wird, daß sie im Laufe des weiteren Lackierprozesses nicht gestört werden kann.

Bei der Entwicklung von wasserverdünnbaren Systemen, die die oben beschriebenen Forderungen erfüllen sollen, treten auf die besonderen physikalischen Eigenschaften des Wassers zurückzuführende, schwer zu lösende Probleme auf und bis heute sind nur wenige wasserverdünnbare Lacksysteme bekannt, die als Basisbeschichtungszusammensetzungen im oben dargelegten Sinne verwendet werden können.

So sind in der US-4,558,090 Überzugsmittel zur Herstellung der Basissschicht von Mehrschichtüberzügen offenbart, die aus einer wäßrigen Dispersion eines Polyurethanharzes mit einer Säurezahl von 5 - 70 bestehen. Die wäßrige Polyurethandispersion, die neben dem Bindemittel Pigmente und übliche Zusatzstoffe sowie gegebenenfalls noch weitere Bindemittelkomponenten enthalten kann, wird hergestellt durch Umsetzung (A) eines linearen Polyether- und/oder Polyesterdiols mit endständigen Hydroxylgruppen und einem Molekulargewicht von 400 bis 3 000, mit (B) einem Diisocyanat und (C) einer Verbindung, die zwei gegenüber Isocyanatgruppen reaktive Gruppen und mindestens eine zur Anionenbildung befähigte Gruppe aufweist, wobei die zur Anionenbildung befähigte Gruppe vor der Umsetzung mit einem tertiären Amin neutralisiert worden ist zu einem Zwischenprodukt mit endständigen Isocyanatgruppen, Überführung des aus (A), (B) und (C) enthaltenen Zwischenprodukts in eine überwiegend wäßrige Phase und (D) Umsetzung der noch vorhandenen Isocyanatgruppen mit einem Di- und/oder Polyamin mit primären und/oder sekundären Aminogruppen.

Die in der US 4,558,090 offenbarten Überzugsmittel eignen sich gut zur Herstellung der Basissschicht von Mehrschichtüberzügen, sie sind aber für eine praktische Verwendung vor allem in Serienlackierprozessen ungeeignet, weil die schnell trocknenden Überzugsmittel in den zur Anwendung kommenden Applikationsgeräten (z.B. Lackspritzpistole; automatische, elektrostatisch unterstützte Hochrotationsanlagen u.s.w.), so gut haften, daß sie nur unter großen Schwierigkeiten wieder entfernt werden können. Dadurch ist ein vor allem in der Automobilserienlackierung sehr oft schnell durchzuführender Wechsel der applizierten Lacksysteme (z.B. Farbtonwechsel) nicht möglich.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, wäßrige Dispersionen zu entwickeln, die als Basisbeschichtungszusammensetzungen zur Herstellung von mehrschichtigen schützenden und/oder dekorativen Überzügen auf Substratoberflächen verwendet werden können und die alle oben dargelegten Forderungen, die an eine Basisbeschichtungszusammensetzung zu stellen sind, erfüllen und auch in den zur Anwendung kommenden Appli-

kationsgeräten problemlos verarbeitet werden können.

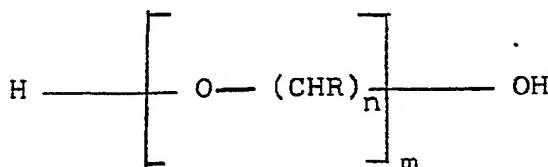
Diese Aufgabe konnte überraschenderweise durch Verwendung von wäßrigen Dispersionen gemäß dem Oberbegriff des Anspruchs 1 gelöst werden, die dadurch gekennzeichnet sind, daß das Polyurethanharz durch eine Umsetzung des aus (A) und (B) sowie (C) erhaltenen Zwischenproduktes mit einem mindestens drei Hydroxylgruppen enthaltenden Polyol, vorzugsweise Triol, und Überführung des so gewonnenen Reaktionsproduktes in die wäßrige Phase hergestellt worden ist.

Es ist überraschend und war nicht vorhersehbar, daß die auf die an sich gewünschten Eigenschaften (schnelles Anrocknen des aufgebrachten Naßfilms, erschwertes Wiederanlösen des angebrockneten Films) zurückzuführenden Schwierigkeiten bei der Entfernung von in den Applikationsgeräten zurückgebliebenen Lackresten durch Verwendung der erfundungsgemäß wäßrigen Polyurethandispersion gelöst werden können und daß keine qualitative Einbußen in der fertiggestellten Mehrschichtlackierung in Kauf genommen werden müssen.

Die erfundungsgemäß Dispersionen werden erhalten, indem die Komponenten (A), (B) und (C) zu einem endständige Isocyanatgruppen aufweisenden Zwischenprodukt umgesetzt werden. Die Umsetzung der Komponenten (A), (B) und (C) erfolgt nach den gut bekannten Verfahren der organischen Chemie, wobei bevorzugt eine stufenweise Umsetzung der Komponenten (z.B. Bildung eines ersten Zwischenproduktes aus den Komponenten (A) und (B), das dann mit (C) zu einem zweiten Zwischenprodukt umgesetzt wird) durchgeführt wird. Es ist aber auch eine gleichzeitige Umsetzung der Komponenten (A), (B) und (C) möglich.

Die Umsetzung wird bevorzugt in Lösungsmitteln durchgeführt, die gegenüber Isocyanatgruppen inert und mit Wasser mischbar sind. Vorteilhaft werden Lösungsmittel eingesetzt, die neben den oben beschriebenen Eigenschaften auch noch gute Löser für die hergestellten Polyurethane sind sich aus wäßrigen Mischungen leicht abtrennen lassen. Besonders gut geeignete Lösungsmittel sind Aceton und Methylethylketon.

Als Komponente (A) können prinzipiell alle bei der Herstellung von Beschichtungsmitteln auf Polyurethanbasis gebräuchlichen Diole eingesetzt werden. Geeignete Polyetherdiole entsprechen der allgemeinen Formel:



in der R = Wasserstoff oder ein niedriger Alkylrest, gegebenenfalls mit verschiedenen Substituenten, ist, n = 2 bis 6 und m = 10 bis 50 oder noch höher ist. Beispiele sind Poly(oxytetramethylen)glykole, Poly(oxyethylen)glykole und Poly(oxypropylen)glykole.

Die bevorzugten Polyalkylenetherpolyole sind Poly(oxypropylen)glykole mit einem Molekulargewicht im Bereich von 400 bis 3 000.

5 Polyesterdiole können ebenfalls als polymere Diolkomponente (Komponente A) bei der Erfindung verwendet werden. Man kann die Polyesterdiole durch Veresterung von organischen Dicarbonsäuren oder ihren Anhydriden mit organischen Diolen herstellen. Die Dicarbonsäuren und die Diole können aliphatische oder aromatische Dicarbonsäuren und Diole sein.

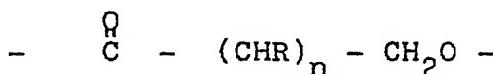
10 15 15 Die zur Herstellung der Polyester verwendeten Diole schließen Alkylenglykole wie Ethylenglykol, Butylenglykol, Neopentylglykol und andere Glykole wie Dimethylolcyclohexan ein.

20 Die Säurekomponente des Polyesters besteht in erster Linie aus niedermolekularen Dicarbonsäuren oder ihren Anhydriden mit 2 bis 18 Kohlenstoffatomen im Molekül.

25 Geeignete Säuren sind beispielsweise Phthalsäure, Isophthalsäure, Terephthalsäure, Tetrahydrophthalsäure, Hexahydrophthalsäure, Adipinsäure, Azelainsäure, Sebazinsäure, Maleinsäure, Glutarsäure, Hexachlorheptandicarbonsäure und Tetrachlorphthalsäure. Anstelle dieser Säuren können auch ihre Anhydride, soweit diese existieren, verwendet werden.

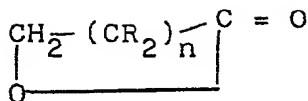
30 35 Ferner lassen sich bei der Erfindung auch Polyesterdiole, die sich von Lactonen ableiten, als Komponente (A) benutzen. Diese Produkte erhält man beispielsweise durch die Umsetzung eines ϵ -Caprolactons mit einem Diol. Solche Produkte sind in der US-PS 3 169 945 beschrieben.

40 45 Die Polylactonpolyole, die man durch diese Umsetzung erhält, zeichnen sich durch die Gegenwart einer endständigen Hydroxylgruppe und durch wiederkehrende Polyesteranteile, die sich von dem Lacton ableiten, aus. Diese wiederkehrenden Molekülanteile können der Formel



50 55 entsprechen, in der n bevorzugt 4 bis 6 ist und der Substituent Wasserstoff, ein Alkylrest, ein Cycloalkylrest oder ein Alkoxyrest ist, wobei kein Substituent mehr als 12 Kohlenstoffatome enthält und die gesamte Anzahl der Kohlenstoffatome in den Substituenten in dem Lactonring 12 nicht übersteigt.

60 65 Das als Ausgangsmaterial verwendete Lacton kann ein beliebiges Lacton oder eine beliebige Kombination von Lactonen sein, wobei dieses Lacton mindestens 6 Kohlenstoffatome in dem Ring enthalten sollte, zum Beispiel 6 bis 8 Kohlenstoffatome und wobei mindestens 2 Wasserstoffsubstituenten an dem Kohlenstoffatom vorhanden sein sollten, das an die Sauerstoffgruppe des Rings gebunden ist. Das als Ausgangsmaterial verwendete Lacton kann durch die folgende allgemeine Formel dargestellt werden.



in der n und R die bereits angegebene Bedeutung haben.

Die bei der Erfindung für die Herstellung der Polyesterole bevorzugten Lactone sind die Caprolactone, bei denen n den Wert 4 hat. Das am meisten bevorzugte Lacton ist das unsubstituierte ϵ -Caprolacton, bei dem n den Wert 4 hat und alle R-Substituenten Wasserstoff sind. Dieses Lacton wird besonders bevorzugt, da es in großen Mengen zur Verfügung steht und Überzüge mit ausgezeichneten Eigenschaften ergibt. Außerdem können verschiedene andere Lactone einzeln oder in Kombination benutzt werden.

Beispiele von für die Umsetzung mit dem Lacton geeigneten aliphatischen Diolen schließen ein Ethylenglykol, 1,3-Propandiol, 1,4-Butandiol und Dimethylolcyclohexan.

Als Komponente (B) können für die Herstellung der Polyurethandispersion beliebige organische Diisocyanate eingesetzt werden. Beispiele von geeigneten Diisocyanaten sind Trimethylendiisocyanat, Tetramethylendiisocyanat, Pentamethylendiisocyanat, Hexamethylendiisocyanat, Propylenediisocyanat, Ethylethylenediisocyanat, 2,3-Dimethylethylenediisocyanat, 1-Methyltrimethylendiisocyanat, 1,3-Cyclopentylendiisocyanat, 1,4-Cyclohexylenediisocyanat, 1,2-Cyclohexylenediisocyanat, 1,3-Phenylenediisocyanat, 1,4-Phenylenediisocyanat, 2,4-Toluylendiisocyanat, 2,6-Toluylendiisocyanat, 4,4'-Biphenylenediisocyanat, 1,5-Naphthylendiisocyanat, 1,4-Naphthylendiisocyanat, 1-Isocyanatomethyl-5-isocyanato-1,3,3-trimethylcyclohexan, Bis-(4-isocyanato cyclohexyl)methan, Bis-(4-isocyanato-phenyl)-methan, 4,4'-Diisocyanatodiphenylether und 2,3-Bis-(8-isocyanatoctyl)-4-octyl-5-hexylcyclohexen.

Als Komponente (C) werden Verbindungen eingesetzt, die zwei gegenüber Isocyanatgruppen reaktive Gruppen enthalten, wobei zumindest ein Teil der als Komponente (C) eingesetzten Verbindungen mindestens eine zur Anionenbildung befähigte Gruppe aufweist, die vorzugsweise vor der Umsetzung mit einem tertiären Amin neutralisiert worden ist.

Durch Einstellung eines bestimmten Mischungsverhältnisses zwischen den zur Anionenbildung befähigten Gruppen enthaltenden und den von diesen Gruppen freien Verbindungen kann der Anteil an ionischen Gruppen im Polyurethanmolekül gesteuert werden.

Geeignete mit Isocyanatgruppen reagierende Gruppen sind insbesondere Hydroxylgruppen. Die Verwendung von Verbindungen, die primäre oder sekundäre Aminogruppen enthalten, kann einen negativen Einfluß auf die oben beschriebene Verarbeitbarkeit der Dispersionen haben. Art und Menge von gegebenenfalls einzusetzenden aminogruppenhaltigen Verbindungen sind vom Durchschnittsfachmann durch einfach durchzuführende Routineuntersuchungen zu ermitteln.

Als zur Anionenbildung befähigte Gruppen kommen vor allem Carboxyl- und Sulfonsäuregruppen in Betracht. Diese Gruppen können vor der Umsetzung mit einem tertiären Amin neutralisiert werden, um eine Reaktion mit den Isocyanatgruppen zu vermeiden.

Als Verbindung, die mindestens zwei mit Isocyanatgruppen reagierende Gruppen und mindestens eine zur Anionenbildung befähigte Gruppe enthält, sind beispielsweise Dihydroxypropionsäure, Dimethylolpropionsäure, Dihydroxybernsteinsäure oder Dihydroxybenzoësäure geeignet. Geeignet sind auch die durch Oxydation von Monosacchariden zugänglichen Polyhydroxsäuren, z.B. Glukonsäure, Zuckersäure, Schleimsäure und Glukuronsäure. Aminogruppenhaltige Verbindungen sind beispielsweise α,δ -Diaminovaleriansäure, 3,4-Diaminobenzoësäure, 2,4-Diamino-toluol-sulfonsäure-(5) und 4,4'-Diamino-diphenylethersulfonsäure.

Geeignete tertiäre Amine zur Neutralisation der anionischen Gruppen sind beispielsweise Trimethylamin, Triethylamin, Dimethylanilin, Diethylanilin und Triphenylamin.

Als Verbindungen, die zwei gegenüber Isocyanatgruppen reaktive Gruppen aufweisen, jedoch frei von zur Anionenbildung befähigten Gruppen sind, können beispielsweise niedermolekulare Diole oder Diamine mit primären oder sekundären Aminogruppen eingesetzt werden.

Das aus (A), (B) und (C) gebildete isocyanatgruppenhaltige Zwischenprodukt wird mit dem mindestens drei Hydroxylgruppen enthaltenden Polyol umgesetzt, was höchstwahrscheinlich eine Kettenverlängerung und gegebenenfalls auch eine Verzweigung des Bindemittelmoleküls zur Folge hat.

Bei dieser Umsetzung muß sorgfältig darauf geachtet werden, daß keine vernetzten Produkte erhalten werden.

Das kann zum Beispiel durch Zugabe einer auf den Isocyanatgruppengehalt des aus (A), (B) und (C) erhaltenen Zwischenproduktes und die Reaktionsbedingungen abgestimmten Menge an Polyol erreicht werden.

Im Prinzip sind alle mindestens drei Hydroxylgruppen enthaltenden Polyole, die mit dem aus (A), (B) und (C) erhaltenen Zwischenprodukt so umgesetzt werden können, daß keine vernetzten Produkte entstehen, zur Herstellung der erfundungsgemäßen Polyurethandispersion geeignet. Als Beispiele seien Trimethylolpropan, Glycerin, Erythrit, Mesoerythrit, Arabit, Adonit, Xylit, Mannit, Sorbit, Dulcit, Hexantriol und (Poly)-Pentaerythritol genannt.

Ganz besonders gute Ergebnisse können erzielt werden, wenn Trimethylolpropan als Polyol eingesetzt wird.

Nach der Umsetzung des aus (A), (B) und (C) erhaltenen Zwischenproduktes mit der Polyolkomponente, die vorzugsweise in einem gegenüber Isocyanatgruppen inertem, mit Wasser mischbaren, das entstehende Polyurethan gut lösenden und aus wäßrigen Mischungen gut abtrennbaren Lösungsmitteln (z.B. Aceton oder Methylethyl-keton) durchgeführt worden ist, und der gegebenenfalls noch durchzuführenden Neutralisierung der zur Anionenbildung befähigten Gruppen wird das Reak-

tionsprodukt in eine wäßrige Phase überführt. Das kann zum Beispiel durch Dispergierung des Reaktionsgemisches in Wasser und Abdestillieren der unter 100 °C siedenden organischen Lösungsmittelanteile geschehen.

Unter wäßriger Phase ist Wasser, das auch noch organische Lösungsmittel enthalten kann, zu verstehen. Als Beispiele für Lösungsmittel, die im Wasser vorhanden sein können, seien heterocyclische, aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffe, ein- oder mehrwertige Alkohole, Ether, Ester und Ketone, wie zum Beispiel N-Methylpyrrolidon, Toluol, Xylol, Butanol, Ethyl- und Butylglykol sowie deren Acetate, Butyldiglycol, Ethylenglykoldibutylether, Ethylenglykoldiethylether, Diethylenglykoldimethylether, Cyclohexanon, Methylmethyleketon, Aceton, Isophoron oder Mischungen davon genannt.

Nachdem der pH-Wert der resultierenden Polyurethandispersion kontrolliert und gegebenenfalls auf einen Wert zwischen 6 und 9 eingestellt worden ist, bildet die Dispersion die Grundlage der erfindungsgemäßen Überzugsmittel, in die die übrigen Bestandteile wie z.B. zusätzliche Bindemittel, Pigmente, organische Lösungsmittel und Hilfsstoffe durch Dispergieren beispielsweise mittels eines Rührers oder Dissolvers homogen eingearbeitet werden. Abschließend wird erneut der pH-Wert kontrolliert und gegebenenfalls auf einen Wert von 6 bis 9, vorzugsweise 7,0 bis 8,5 eingestellt. Weiterhin werden der Festkörpergehalt und die Viskosität auf die an die jeweiligen Applikationsbedingungen angepaßten Werte eingestellt.

Die gebrauchsfertigen Überzugsmittel weisen in der Regel einen Festkörperanteil von 10 bis 30 Gew.-% auf, und ihre Auslaufzeit im ISO-Becher 4 beträgt 15 bis 30 Sekunden, vorzugsweise 18 bis 25 Sekunden. Ihr Anteil an Wasser beträgt 60 bis 90 Gew.-%, der an organischen Lösungsmitteln 0 bis 20 Gew.-%, jeweils bezogen auf das gesamte Überzugsmittel.

Die vorteilhaften Wirkungen der erfindungsgemäßen Beschichtzungszusammensetzungen sind auf den Einsatz der oben beschriebenen wäßrigen Polyurethandispersion zurückzuführen.

In vielen Fällen ist es wünschenswert, die Eigenschaften der erhaltenen Überzüge durch Mitverwendung weiterer Bindemittelsysteme in der Basis-Beschichtungszusammensetzung gezielt zu verbessern.

Die erfindungsgemäßen Basis-Beschichtungszusammensetzungen enthalten vorteilhaft als zusätzliche Bindemittelkomponente ein wasserverdünntbares Melaminharz in einem Anteil von 1 bis 80 Gew.-%, bevorzugt 20 bis 60 Gew.-%, bezogen auf den Festkörpergehalt der Polyurethandispersion.

Wasserlösliche Melaminharze sind an sich bekannt und werden in größerem Umfang eingesetzt. Es handelt sich hierbei um vereherte Melamin-Formaldehyd-Kondensationsprodukte. Ihre Wasserlöslichkeit hängt abgesehen vom Kondensationsgrad, der möglichst niedrig sein soll, von der Veretherungskomponente ab, wobei nur die niedrigsten Glieder der Alkanol- bzw. Ethylenglykolmonoetherreihe wasserlösliche Kondensate ergeben. Die

größte Bedeutung haben die Hexamethoxymethylmelaminharze. Bei Verwendung von Lösungsvermittlern können auch butanolverehrte Melaminharze in wäßriger Phase dispergiert werden.

Es besteht auch die Möglichkeit, Carboxylgruppen in das Kondensat einzufügen. Umetherungsprodukte hochverehrter Formaldehydkondensate mit Oxykarbonsäuren sind über ihre Carboxylgruppe nach Neutralisation wasserlöslich und können als Vernetzerkomponente in den erfindungsgemäßen Überzugsmitteln eingesetzt werden.

Anstelle der beschriebenen Melaminharze können auch andere wasserlösliche oder wasserdispergierbare Aminoharze wie z.B. Benzoguanaminharze eingesetzt werden.

Für den Fall, daß die erfindungsgemäße Basisbeschichtungszusammensetzung ein Melaminharz enthält, kann sie vorteilhaft zusätzlich als weitere Bindemittelkomponente ein wasserverdünntbares Polyesterharz und/oder ein wasserverdünntbares Polyacrylatharz enthalten, wobei das Gewichtsverhältnis Melaminharz : Polyester-/Polyacrylatharz 2:1 bis 1:4 beträgt und der Gesamtanteil an Melaminharz, Polyester-/Polyacrylatharz, bezogen auf den Festkörpergehalt der Polyurethandispersion 1 bis 80 Gew.-%, bevorzugt 20 bis 60 Gew.-% beträgt.

Wasserverdünnbare Polyester sind solche mit freien Carboxylgruppen, d.h. Polyester mit hoher Säurezahl.

Es sind grundsätzlich zwei Methoden bekannt, die benötigten Carboxylgruppen in das Harzsystem einzufügen. Der erste Weg besteht darin, die Veresterung bei der gewünschten Säurezahl abzubrechen. Nach Neutralisation mit Basen sind die so erhaltenen Polyester in Wasser löslich und verfilmen beim Einbrennen. Die zweite Möglichkeit besteht in der Bildung partieller Ester von Di- oder Polycarbonsäuren mit hydroxylreichen Polyestern mit niedriger Säurezahl. Für diese Reaktion werden üblicherweise Anhydride der Dicarbonsäuren herangezogen, welche unter milden Bedingungen unter Ausbildung einer freien Carboxylgruppe mit der Hydroxylkomponente umgesetzt werden.

Die wasserverdünnbaren Polyacrylatharze enthalten ebenso wie die oben beschriebenen Polyesterharze freie Carboxylgruppen. Es handelt sich in der Regel um Acryl- bzw. Methacrylcopolymers, und die Carboxylgruppen stammen aus den Anteilen an Acryl- oder Methacrylsäure.

Als Vernetzungsmittel können auch blockierte Polyisocyanate eingesetzt werden. Es können bei der Erfindung beliebige Polyisocyanate benutzt werden, bei denen die Isocyanatgruppen mit einer Verbindung umgesetzt worden sind, so daß das gebildete blockierte Polyisocyanat gegenüber Hydroxylgruppen bei Raumtemperaturen beständig ist, bei erhöhten Temperaturen, in der Regel im Bereich von etwa 90 bis 300 °C, aber reagiert. Bei der Herstellung der blockierten Polyisocyanate können beliebige für die Vernetzung geeignete organische Polyisocyanate verwendet werden. Bevorzugt sind die Isocyanate, die etwa 3 bis etwa 36, insbesondere etwa 8 bis 15 Kohlenstoffatome enthalten. Beispiele von geeigneten Diisocyanaten sind die oben genannten Diisocyanate (Komponente B).

Es können auch Polyisocyanate von höherer Isocyanatfunktionalität verwendet werden. Beispiele dafür sind Tris-(4-isocyanatophenyl)-methan, 1,3,5-Triisocyanatobenzol, 2,4,6-Triisocyanatotoluol, 1,3,5-Tris-(6-isocyanatohexyl)-biuret. Bis-(2,5-diisocyanato-4-methylphenyl)-methan und polymere Polyisocyanate, wie Dimere und Trimere von Diisocyanatotoluol. Ferner kann man auch Mischungen von Polyisocyanaten benutzen.

Die bei der Erfindung als Vernetzungsmittel in Betracht kommenden organischen Polyisocyanate können auch Präpolymere sein, die sich beispielsweise von einem Polyol einschließlich eines Polyetherpolyols oder eines Polyesterpolyols ableiten. Dazu werden bekanntlich Polyole mit einem Überschuß von Polyisocyanaten umgesetzt, wodurch Präpolymere mit endständigen Isocyanatgruppen entstehen. Beispiele von Polyolen, die hierfür verwendet werden können, sind einfache Polyole, wie Glykole, z.B. Ethylenglykol und Propylenglykol, und andere Polyole, wie Glycerin, Trimethylolpropan, Hexantriol und Pentaerythrit; ferner Monoether, wie Diethylen glykol und Dipropylene glykol sowie Polyether, die Addukte aus solchen Polyolen und Alkylenoxiden sind. Beispiele von Alkylenoxiden, die sich für eine Polyaddition an diese Polyole unter Bildung von Polyethern eignen, sind Ethylenoxid, Propylenoxid, Butylenoxid und Styroloxid. Man bezeichnet diese Polyadditionsprodukte im allgemeinen als Polyether mit endständigen Hydroxylgruppen. Sie können linear oder verzweigt sein. Beispiele von solchen Polyethern sind Polyoxyethylenglykol von einem Molekulargewicht von 1 540, Polyoxypropylenglykol mit einem Molekulargewicht von 1 025, Polyoxytetramethylenglykol, Polyoxyhexamethylenglykol, Polyoxynonamethylenglykol, Polyoxydecamethylenglykol, Polyoxydodecamethylenglykol und Mischungen davon. Andere Typen von Polyoxyalkylen glykolethern können ebenfalls verwendet werden. Besonders geeignete Polyetherpolyole sind diejenigen, die man erhält durch Umsetzung von derartigen Polyolen, wie Ethylenglykol, Diethylen glykol, Triethylenglykol, 1,4-Butandiol, 1,3-Butandiol, 1,6-Hexandiol und Mischungen davon; Glycerin, Trimethylolethan, Trimethylolpropan, 1,2,6-Hexantriol, Dipentaerythrit, Tripentaerythrit, Polypentaerythrit, Methylglukosiden und Saccharose mit Alkylenoxiden, wie Ethylenoxid, Propylenoxid oder Mischungen davon.

Für die Blockierung der Polyisocyanate können beliebige geeignete aliphatische, cycloaliphatische oder aromatische Alkylmonoalkohole verwendet werden. Beispiele dafür sind aliphatische Alkohole, wie Methyl-, Ethyl-, Chlorethyl-, Propyl-, Butyl-, Amyl-, Hexyl-, Heptyl-, Octyl-, Nonyl-, 3,3,5-Trimethylhexyl-, Decyl- und Laurylalkohol; aromatische Alkylalkohole, wie Phenylcarbinol und Methylphenylcarbinol. Es können auch geringe Anteile an höhermolekularen und relativ schwer flüchtigen Monoalkoholen gegebenenfalls mitverwendet werden, wobei diese Alkohole nach ihrer Abspaltung als Weichmacher in den Überzügen wirken.

Andere geeignete Blockierungsmittel sind Oxime, wie Methylethylketonoxim, Acetonoxim und Cyclohexanoxim, sowie auch Caprolactame, Phenole

und Hydroxamsäureester. Bevorzugte Blockierungsmittel sind Malonester, Acetessigester und β-Diketone.

Die blockierten Polyisocyanate werden hergestellt, indem man eine ausreichende Menge eines Alkohols mit dem organischen Polyisocyanat umsetzt, so daß keine freien Isocyanatgruppen mehr vorhanden sind.

Für den Fall, daß die erfindungsgemäße Basisbeschichtungszusammensetzung ein blockiertes Polyisocyanat enthält, kann sie vorteilhaft zusätzlich eine wasserverdünnbare Polyesterharz und/oder ein wasserverdünnbare Polyacrylharz enthalten, wobei der Anteil an Polyisocyanat, Polyesterharz und/oder Polyacrylharz insgesamt 1 bis 80 Gew.-%, bezogen auf den Festkörpergehalt der Polyurethandispersion, beträgt.

Die erfindungsgemäßen Basisbeschichtungszusammensetzungen können alle bekannten und in der Lackindustrie üblichen Pigmente oder Farbstoffe enthalten.

Als Farbstoffe bzw. Pigmente, die anorganischer oder organischer Natur sein können, werden beispielsweise genannt Titandioxid, Graphit, Ruß, Zinkchromat, Strontiumchromat, Bariumchromat, Bleichromat, Bleicyanamid, Bleisilicochromat, Zinkoxid, Cadmiumsulfid, Chromoxid, Zinksulfid, Nickel-titangelb, Chromtitangelb, Eisenoxidrot, Eisenoxid-schwarz, Ultramarinblau, Phthalocyaninkomplexe, Naphtholrot, Chinacridone und halogenierte Thioindigo-Pigmente.

Als besonders bevorzugte Pigmente werden Metallpulver einzeln oder im Gemisch wie Kupfer, Kupferlegierungen, Aluminium und Stahl, vorzugsweise Aluminiumpulver, in wenigstens überwiegendem Anteil eingesetzt, und zwar in einer Menge von 0,5 bis 25 Gew.-% bezogen auf den gesamten Festkörpergehalt der Überzugsmittel an Bindemitteln. Als metallische Pigmente werden solche handelsüblichen Metallpulver bevorzugt, die für wäßrige Systeme speziell vorbehandelt sind.

Die Metallpulver können auch zusammen mit einem oder mehreren der obengenannten nichtmetallischen Pigmente bzw. Farbstoffe eingesetzt werden. In diesem Fall wird deren Anteil so gewählt, daß der erwünschte Metallic-Effekt nicht unterdrückt wird.

Die erfindungsgemäßen Basisbeschichtungszusammensetzungen können auch weitere übliche Zusätze wie Lösungsmittel, Füllstoffe, Weichmacher, Stabilisatoren, Netzmittel, Dispergierhilfsmittel, Verlaufmittel, Entschäumer und Katalysatoren einzeln oder im Gemisch in den üblichen Mengen enthalten. Diese Substanzen können den Einzelkomponenten und/oder der Gesamtmischung zugesetzt werden.

Geeignete Füllstoffe sind z.B. Talkum, Glimmer, Kaolin, Kreide, Quarzmehl, Asbestmehl, Schiefermehl, Bariumsulfat, verschiedene Kieselsäuren, Silikate, Glasfasern und organische Fasern.

Die oben beschriebenen Beschichtungszusammensetzungen werden erfindungsgemäß in Verfahren zur Herstellung von mehrschichtigen Überzügen auf Substratoberflächen verwendet, bei welchen

(1) als Basisbeschichtungszusammensetzung eine wässrige Dispersion aufgebracht wird

(2) aus der in Stufe (1) aufgebrachten Zusammensetzung ein Polymerfilm auf der Substratoberfläche gebildet wird

(3) auf der so erhaltenen Basisschicht eine geeignete transparente Deckschichtzusammensetzung aufgebracht und anschließend

(4) die Basisschicht zusammen mit der Deckschicht eingearbeitet wird.

Als Deckschichtzusammensetzungen sind grundsätzlich alle bekannten nicht oder nur transparent pigmentierten Überzugsmittel geeignet. Hierbei kann es sich um konventionelle lösungsmittelhaltige Klarlacke, wasserlösliche Klarlacke oder Pulverklarlacke handeln.

Als zu beschichtende Substrate kommen vor allem vorbehandelte Metallsubstrate in Frage, es können aber auch nicht vorbehandelte Metalle und beliebige andere Substrate wie zum Beispiel Holz oder Kunststoffe unter Verwendung der erfindungsgemäßen Basisbeschichtungszusammensetzungen mit einer mehrschichtigen schützenden und/oder dekorativen Beschichtung überzogen werden.

Die Erfindung wird in den folgenden Beispielen näher erläutert. Alle Angaben über Teile und Prozentsätze sind Gewichtsangaben, falls nicht ausdrücklich etwas anderes festgestellt wird.

Herstellung einer erfindungsgemäßen PolyurethanDispersion

255 g eines Polyesters aus Hexandiol-1,6 und Isophthalsäure mit einem mittleren Molekulargewicht von 614, werden zusammen mit 248 g eines Polypropylenglykols mit einem mittleren Molekulargewicht von 600 und mit 100 g Dimethylopropionsäure auf 100°C erhitzt und 1 Stunde im Vakuum entwässert. Bei 80°C werden 526 g 4,4'-Dicyclohexylmethandiisocyanat und 480 g Methylethylketon zugegeben. Es wird bei 80°C so lange gerührt, bis der Gehalt an freien Isocyanatgruppen 1,69 %, bezogen auf die Gesamtwaage, beträgt.

Jetzt werden 28,5 g Trimethylolpropan und anschließend 0,4 g Dibutylzinndilaurat zugegeben und 2 Stunden bei 80°C weiter gerührt. Nach Zugabe von 1590 g Methylethylketon wird so lange bei 80°C gehalten, bis die Viskosität, gemessen im DIN-Becher, 65 s beträgt (Probe im Verhältnis 2:3 in N-Methylpyrrolidon gelöst).

Nach Zugabe einer Mischung aus 22,4 g Dimethylolamin und 2650 g deionisiertem Wasser wird im Vakuum das Methylethylketon abdestilliert, und man erhält eine feinteilige Dispersion mit einem Festkörpergehalt von 30 %, einem pH-Wert von 7,4 und einer Viskosität von 48 s, gemessen im DIN-Becher.

Herstellung von Zweischicht-Lackierungen nach dem Base-Coat/Clear-Coat-Verfahren unter Verwendung der nach obiger Vorschrift hergestellten erfindungsgemäßen Polyurethandispersion

- 5 Die Herstellung der Zweischichtlackierung erfolgte nach den in der US-A 4, 558, 090 angegebenen experimentellen Angaben.
- 10 Ein unter Verwendung der erfindungsgemäßen Polyurethandispersion hergestellter Metalleffekt-Basislack konnte zu einer qualitativ hochwertigen zweischichtigen Metalleffektlackierung mit einem ausgezeichneten Metalleffekt verarbeitet werden.
- 15 Die Entferbarkeit von in den Applikationsgeräten zurückgebliebenen Lackresten wird anhand der folgenden Vergleichsversuche demonstriert: Auf einer Glasplatte wurde ein Metalleffekt-Basislack gemäß der US-A 4,558,090 und ein Metalleffekt-Basislack gemäß der vorliegenden Erfindung in einer Naßfilmdicke von 100 µm mit Hilfe eines Rakers aufgetragen.
- 20 Nach 2ständigem Trocknen bei Raumtemperatur wurde mit einer Mischung auf 50 Teilen Wasser und 50 Teilen n-Propanol versucht, den angetrockneten Lackfilm von der Glasplatte zu entfernen. Dazu wurde ein mit dieser Reinigungsmischung getränkter Pinsel mit leichtem Druck in kreisenden Bewegungen über den getrockneten Lackfilm geführt. Der aus dem erfindungsgemäß hergestellten Metalleffekt-Basislack gebildete Lackfilm löste sich schon nach den ersten Kreisbewegungen homogen auf. Der unter Verwendung der in der US 4,558,090 offenbarten Dispersion hergestellte Lackfilm dagegen quoll zunächst auf und löste sich erst nach vielfachen Kreisbewegungen in größeren zusammenhängenden Fladen vom Untergrund ab.
- 25 Dieser Versuch wurde mit einer Vielzahl unterschiedlichster Lösungsmittel bzw. Lösungsmittelgemische wiederholt. In allen Fällen wurden ähnliche Ergebnisse erhalten.
- 30
- 35
- 40
- 45
- 50
- 55
- 60
- 65
- Patentansprüche
1. Basisbeschichtungszusammensetzung zur Herstellung von mehrschichtigen, schützenden und/oder dekorativen Überzügen, bestehend aus einer wässrigen Dispersion, die
 - a) als filmbildendes Material mindestens ein unvernetztes Polyurethanharz mit einer Säurezahl von 5 bis 70, welches hergestellt worden ist, indem aus
 - (A) linearen Polyether- und/oder Polyesterdiolen mit einem Molekulargewicht von 400 bis 3000
 - (B) Diisocyanaten und
 - (C) Verbindungen, die zwei gegenüber Isocyanatgruppen reaktive Gruppen enthalten, wobei zumindest ein Teil der als Komponente (C) eingesetzten Verbindungen mindestens eine zur Anionenbildung befähigte Gruppe aufweist, die vorzugsweise vor der Umsetzung mit einem tertiären Amin neutralisiert worden ist,
 - ein endständige Isocyanatgruppen aufweisendes Zwischenprodukt hergestellt worden ist, dessen freie Isocyanatgruppen anschließend mit

- (D) weiteren, gegenüber Isocyanatgruppen reaktive Gruppen enthaltenden Verbindungen umgesetzt worden sind,
- b) Pigmente und
- c) weitere übliche Additive
- enthält, dadurch gekennzeichnet, daß die wäßrige Polyurethandispersion durch Umsetzung des aus (A), (B) und (C) erhaltenen Zwischenproduktes mit einem mindestens drei Hydroxylgruppen enthaltenden Polyol, vorzugsweise Triol, und Überführung des so gewonnenen Reaktionsproduktes in eine wäßrige Phase hergestellt worden ist.
2. Verfahren zur Herstellung eines mehrschichtigen, schützenden und/oder dekorativen Überzuges auf einer Substratoberfläche, bei welchem
- (1) als Basisbeschichtungszusammensetzung eine wäßrige Dispersion aufgebracht wird, die
- a) als filmbildendes Material mindestens ein unvernetztes Polyurethanharz mit einer Säurezahl von 5 bis 70, welches hergestellt worden ist, indem aus
- (A) linearen Polyether- und/oder Polyesterdiolen mit einem Molekulargewicht von 400 bis 3000,
- (B) Diisocyanaten und
- (C) Verbindungen, die zwei gegenüber Isocyanatgruppen reaktive Gruppen enthalten, wobei zumindest ein Teil der als Komponente (C) eingesetzten Verbindungen mindestens eine zur Anionenbildung befähigte Gruppe aufweist, die vorzugsweise vor der Umsetzung mit einem tertiären Amin neutralisiert worden ist,
- ein endständige Isocyanatgruppen aufweisendes Zwischenprodukt hergestellt worden ist, dessen freie Isocyanatgruppen anschließend mit
- (D) weiteren, gegenüber Isocyanatgruppen reaktive Gruppen enthaltenden Verbindungen umgesetzt worden sind,
- b) Pigmente und
- c) weitere übliche Additive enthält;
- (2) aus der in Stufe (1) aufgebrachten Zusammensetzung ein Polymerfilm auf der Oberfläche gebildet wird;
- (3) auf der so erhaltenen Basisschicht eine geeignete transparente Deckschichtzusammensetzung aufgebracht und anschließend die Basisschicht zusammen mit der Deckschicht eingearbeitet wird,
- dadurch gekennzeichnet, daß die die Basisbeschichtungszusammensetzung bildende Polyurethandispersion durch eine Umsetzung des aus (A), (B) und (C) erhaltenen Zwischenproduktes mit einem mindestens drei Hydroxylgruppen enthaltenden Polyol, vorzugsweise Triol, und Überführung des so gewonnenen Reaktionsproduktes in die wäßrige Phase hergestellt worden ist.
3. Basisbeschichtungszusammensetzung oder Verfahren nach den Ansprüchen 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Umsetzung des aus (A), (B) und (C) erhaltenen Zwischenproduktes mit dem Polyol in einem wassermischbaren, unter 100 °C sie-
- 5 denden gegenüber Isocyanatgruppen inerten und aus wässrigen Mischungen gut abtrennbaren organischen Lösungsmittel, bevorzugt Aceton, durchgeführt worden ist.
4. Basisbeschichtungszusammensetzung oder Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das aus (A), (B) und (C) erhaltene Zwischenprodukt mit Trimethylolpropan umgesetzt worden ist.
5. Basisbeschichtungszusammensetzung oder Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Basisbeschichtungszusammensetzung ein wasserverdünntbares Melaminharz in einem Anteil von 1 bis 80 Gew.-%, bevorzugt 20 bis 60 Gew.-%, bezogen auf den Festkörpergehalt der Polyurethandispersion, enthält.
6. Basisbeschichtungszusammensetzung oder Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Basisbeschichtungszusammensetzung ein wasserverdünntbares Polyesterharz und/oder ein wasserverdünntbares Polyacrylatharz enthält, wobei das Gewichtsverhältnis Melaminharz zu Polyesterharz und/oder Polyacrylatharz 2:1 bis 1:4 beträgt und der Gesamtanteil an Melaminharz, Polyester- und Polyacrylatharz, bezogen auf den Festkörpergehalt der Polyurethandispersion, 1 bis 80 Gew.-%, bevorzugt 20 bis 60 Gew.-%, beträgt.
7. Basisbeschichtungszusammensetzung oder Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Basisbeschichtungszusammensetzung ein blockiertes Polyisocyanat zusammen mit einem wasserverdünntbaren Polyesterharz und/oder einem wasserverdünntbaren Polyacrylatharz enthält, wobei der Anteil an Polyisocyanat, Polyesterharz und/oder Polyacrylatharz insgesamt 1 bis 80 Gew.-%, bezogen auf den Festkörpergehalt der Polyurethandispersion, beträgt.
8. Basisbeschichtungszusammensetzung oder Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Basisbeschichtungszusammensetzung 0,5 bis 25 Gew.-% Metallpigmente, bezogen auf den gesamten Festkörpergehalt der Polyurethandispersion, enthält.
9. Verwendung von wäßrigen Dispersionen, die
- a) als filmbildendes Material mindestens ein unvernetztes Polyurethanharz mit einer Säurezahl von 5 bis 70, welches hergestellt worden ist, indem aus
- (A) linearen Polyether- und/oder Polyesterdiolen mit einem Molekulargewicht von 400 bis 3000,
- (B) Diisocyanaten und
- (C) Verbindungen, die zwei gegenüber Isocyanatgruppen reaktive Gruppen enthalten, wobei zumindest ein Teil der als Komponente (C) eingesetzten Verbindungen mindestens eine zur Anionenbildung befähigte Gruppe aufweist, die vorzugsweise vor der Umsetzung mit einem tertiären Amin neutralisiert worden ist,
- ein endständige Isocyanatgruppen aufweisendes Zwischenprodukt hergestellt worden ist, dessen freie Isocyanatgruppen anschließend mit einem mindestens drei Hydroxylgruppen enthaltenden

Polyol, vorzugsweise Triol, umgesetzt worden sind,		number of from 5 to 70, which has been prepared by preparing from
b) Pigmente und	5	(A) linear polyetherdiols and/or polyesterdiols having a molecular weight of from 400 to 3,000
c) weitere übliche Additive		(B) diisocyanates and
enthalten, als Basisbeschichtungszusammensetzungen für die Herstellung von mehrschichtigen, schützenden und/oder dekorativen Überzügen auf Substratoberflächen.	10	(C) compounds which contain two groups which are reactive toward isocyanate groups, one or more of the compounds used as component C having one or more groups capable of anion formation which have preferably been neutralized before the reaction with a tertiary amine, an intermediate which has terminal isocyanate groups and whose free isocyanate groups have subsequently been reacted with
10. Substrat, beschichtet mit einem mehrschichtigen, schützenden und/oder dekorativen Überzug, der erhalten worden ist, indem	15	(D) further compounds which contain groups reactive toward isocyanate groups,
(1) als Basisbeschichtungszusammensetzung eine wäßrige Dispersion aufgebracht worden ist, die		(b) pigments and
a) als filmbildendes Material mindestens ein unvernetztes Polyurethanharz mit einer Säurezahl von 5 bis 70, welches hergestellt worden ist, indem aus	20	(c) further customary additives,
(A) linearen Polyether- und/oder Polyesterdiolen mit einem Molekulargewicht von 400 bis 3000,		characterized in that the aqueous polyurethane dispersion has been prepared by reacting the intermediate obtained from (A), (B) (C) with a polyol which contains three or more hydroxyl groups, preferably a triol, and transferring the reaction product thus obtained into an aqueous phase.
(B) Diisocyanaten und	25	2. Process for preparing a multi-layered, protective and/or decorative coating on a substrate surface by
(C) Verbindungen, die zwei gegenüber Isocyanatgruppen reaktive Gruppen enthalten, wobei zumindest ein Teil der als Komponente (C) eingesetzten Verbindungen mindestens eine zur Anionenbildung befähigte Gruppe aufweist, die vorzugsweise vor der Umsetzung mit einem tertiären Amin neutralisiert worden ist,	30	(1) applying as a basecoating composition an aqueous dispersion which contains
ein endständige Isocyanatgruppen aufweisendes Zwischenprodukt hergestellt worden ist, dessen freie Isocyanatgruppen anschließend mit		a) as film-forming material one or more uncrosslinked polyurethane resins having an acid number of from 5 to 70, which has been prepared by preparing from
(D) weiteren, gegenüber Isocyanatgruppen reaktive Gruppen enthaltenden Verbindungen umgesetzt worden sind,	35	(A) linear polyetherdiols and/or polyesterdiols having a molecular weight of from 400 to 3,000
(b) Pigmente und		(B) diisocyanates and
(c) weitere übliche Additive	40	(C) compounds which contain two groups which are reactive toward isocyanate groups, one or more of the compounds used as component C having one or more groups capable of anion formation which have preferably been neutralized before the reaction with a tertiary amine,
enthält;		an intermediate which has terminal isocyanate groups and whose free isocyanate groups have subsequently been reacted with
(2) aus der in Stufe (1) aufgebrachten Zusammensetzung ein Polymerfilm auf der Oberfläche gebildet worden ist,	45	(D) further compounds which contain groups reactive toward isocyanate groups,
(3) auf der so erhaltenen Basisschicht eine geeignete transparente Deckschicht-Zusammensetzung aufgebracht worden ist und anschließend		(b) pigments and
(4) die Basisschicht zusammen mit der Deckschicht eingearbeitet worden ist,	50	(c) further customary additives,
dadurch gekennzeichnet, daß die die Basisbeschichtungszusammensetzung bildende wäßrige Polyurethandispersion durch eine Umsetzung des aus (A), (B) und (C) erhaltenen Zwischenproduktes mit einem mindestens drei Hydroxylgruppen enthaltenden Polyol, vorzugsweise Triol, und Überführung des so gewonnenen Reaktionsproduktes in eine wäßrige Phase hergestellt worden ist.	55	(2) forming from the composition applied in stage (1) a polymer film on the surface,
		(3) applying to the basecoat thus obtained a suitable transparent topcoat composition and then baking the basecoat together with the topcoat,
	60	characterized in that the polyurethane dispersion forming the basecoating composition has been prepared by reacting the intermediate obtained from (A), (B) and (C) with a polyol which contains three or more hydroxyl groups, preferably a triol, and transferring the reaction product thus obtained into the aqueous phase.
	65	3. Basecoating composition or process according to Claims 1 or 2, characterized in that the reaction

Claims

- Basecoating composition for preparing multilayered, protective and/or decorative coatings, comprising an aqueous dispersion which contains
 - as film-forming material one or more uncrosslinked polyurethane resins having an acid

of the intermediate obtained from (A), (B) and (C) with the polyol has been carried out in a water-miscible organic solvent, preferably acetone, which boils below 100°C, is inert toward isocyanate groups and is readily separable from aqueous mixtures.

4. Basecoating composition or process according to any one of Claims 1 to 3, characterized in that the intermediate obtained from (A), (B) and (C) has been reacted with trimethylolpropane.

5. Basecoating composition or process according to any one of Claims 1 to 4, characterized in that the basecoating composition contains a water-dilutable melamine resin in an amount from 1 to 80% by weight, preferably from 20 to 60% by weight, based on the solids content of the polyurethane dispersion.

6. Basecoating composition or process according to Claim 5, characterized in that the basecoating composition contains a water-dilutable polyester resin and/or a water-dilutable polyacrylate resin, the weight ratio of melamine resin : polyester resin and/or polyacrylate resin being from 2:1 to 1:4 and the total proportion of melamine resin, polyester resin and polyacrylate resin, based on the solids content of the polyurethane dispersion, ranging from 1 to 80% by weight, preferably from 20 to 60% by weight.

7. Basecoating composition or process according to any one of Claims 1 to 6, characterized in that the basecoating composition contains a blocked polyisocyanate together with a water-dilutable polyester resin and/or a water-dilutable polyacrylate resin, the proportion of polyisocyanate, polyester resin and/or polyacrylate resin as a whole ranging from 1 to 80% by weight, based on the solids content of the polyurethane dispersion.

8. Basecoating composition or process according to any one of Claims 1 to 7, characterized in that the basecoating composition contains from 0.5 to 25% by weight of metal pigments, based on the total solids content of the polyurethane dispersion.

9. Use of aqueous dispersions which contain

a) as film-forming material one or more uncrosslinked polyurethane resins having an acid number of from 5 to 70, which has been prepared by preparing from

(A) linear polyetherdiols and/or polyesterdiols having a molecular weight of from 400 to 3,000,

(B) diisocyanates and

(C) compounds which contain two groups which are reactive toward isocyanate groups, one or more of the compounds used as component C having one or more groups capable of anion formation which have preferably been neutralized before the reaction with a tertiary amine,

an intermediate which has terminal isocyanate groups and whose free isocyanate groups have subsequently been reacted with a polyol which contains three or more hydroxyl groups, preferably a triol,

(b) pigments and

(c) further customary additives,

as basecoating compositions for the preparation of multi-layered, protective and/or decorative coatings on substrate surfaces.

10. Substrate coated with a multi-layered, protec-

tive and/or decorative coating which has been obtained by

(1) applying as a basecoating composition an aqueous dispersion which contains

5 a) as film-forming material one or more uncrosslinked polyurethane resins having an acid number of from 5 to 70, which has been prepared by preparing from

(A) linear polyetherdiols and/or polyesterdiols having a molecular weight of from 400 to 3,000,

(B) diisocyanates and

(C) compounds which contain two groups which are reactive toward isocyanate groups, one or more of the compounds used as component C having one or more groups capable of anion formation which have preferably been neutralized before the reaction with a tertiary amine,

10 an intermediate which has terminal isocyanate groups and whose free isocyanate groups have subsequently been reacted with

(D) further compounds which contain groups reactive toward isocyanate groups,

15 (b) pigments and

(c) further customary additives,

20 (2) forming from the composition applied in stage (1) a polymer film on the surface,

(3) applying to the basecoat thus obtained a suitable transparent topcoat and then

25 (4) baking the basecoat together with the topcoat, characterized in that the polyurethane dispersion forming the basecoating composition has been prepared by reacting the intermediate obtained from (A), (B) and (C) with a polyol which contains three or more hydroxyl groups, preferably a triol, and transferring the reaction product thus obtained into an aqueous phase.

30

Revendications

1. Composition de revêtement de base pour la fabrication de revêtements à plusieurs couches, protecteurs et/ou décoratifs, se composant d'une dispersion aqueuse, qui renferme

35 (a) comme matière filmogène, au moins une résine de polyuréthane non-réticulée, présentant un indice d'acide allant de 5 à 70, qui a été fabriquée en préparant à partir de:

(A) polyéther- et/ou polyesterdiols linéaires, présentant une masse moléculaire allant de 400 à 3000,

(B) diisocyanates et

40 (C) composés, qui renferment deux groupes réactifs vis-à-vis des groupes isocyanate, au moins une partie des composés utilisés comme composant (C) présentant au moins un groupe rendu capable de former des anions, qui a été neutralisé, de préférence avant la réaction, par une amine tertiaire,

45 un produit intermédiaire présentant des groupes isocyanate terminaux, dont les groupes isocyanate libres ont été ensuite mis à réagir avec

50 (D) d'autres composés renfermant des grou-

- pes réactifs vis-à-vis des groupes isocyanate,
- b) des pigments, et
- c) d'autres additifs usuels,
- caractérisé par le fait que la dispersion aqueuse de polyuréthane a été préparée par réaction du produit intermédiaire obtenu à partir de (A), (B) et (C) avec un polyol renfermant au moins trois groupes hydroxyle, de préférence, un triol, et par transfert du produit réactionnel ainsi obtenu dans une phase aqueuse.
2. Procédé de fabrication d'un revêtement à plusieurs couches, protecteur et/ou décoratif, sur une surface de substrat, suivant lequel
- (1) comme composition de revêtement de base, on applique une dispersion aqueuse, qui renferme
- a) comme matière filmogène, au moins une résine de polyuréthane non-réticulée, présentant un indice d'acide allant de 5 à 70, qui a été fabriquée en préparant à partir:
- (A) polyéther- et/ou polyesterdiols linéaires, présentant une masse moléculaire allant de 400 à 3000,
- (B) diisocyanates et
- (C) composés, qui renferment deux groupes réactifs vis-à-vis des groupes isocyanate, au moins une partie des composés utilisés comme composant (C) présentant au moins un groupe rendu capable de former des anions, qui a été neutralisé, de préférence avant la réaction, par une amine tertiaire, un produit intermédiaire présentant des groupes isocyanate terminaux, dont les groupes isocyanate libres ont été ensuite mis à réagir avec
- (D) d'autres composés renfermant des groupes réactifs vis-à-vis des groupes isocyanate,
- b) des pigments, et
- c) d'autres additifs usuels;
- (2) à partir de la composition appliquée à l'étape (1), on forme un film polymère sur la surface;
- (3) sur la couche de base ainsi obtenue, on applique une composition de couche de recouvrement transparente appropriée et, par la suite, on soumet à une cuisson la couche de base conjointement avec la couche de recouvrement,
- caractérisé par le fait que la dispersion de polyuréthane formant la composition de revêtement de base a été fabriquée par une réaction du produit intermédiaire obtenu à partir de (A), (B) et (C) avec un polyol renfermant au moins trois groupes hydroxyle, de préférence, un triol, et par transfert du produit réactionnel ainsi obtenu dans la phase aqueuse.
3. Composition de revêtement de base ou procédé selon l'une des revendications 1 et 2, caractérisé par le fait que la réaction du produit intermédiaire obtenu à partir de (A), (B) et (C) avec le polyol a été conduite dans un solvant organique miscible à l'eau, bouillant au-dessous de 100°C, inerte vis-à-vis des groupes isocyanate et facilement séparable des mélanges aqueux, de préférence, l'acétone.
4. Composition de revêtement de base ou procédé selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé par le fait que le produit intermédiaire obtenu à par-
- 5
- 10
- 15
- 20
- 25
- 30
- 35
- 40
- 45
- 50
- 55
- 60
- 65
- tir de (A), (B) et (C) a été mis à réagir avec le triméthylolpropane.
5. Composition de revêtement de base ou procédé selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé par le fait que la composition de revêtement de base renferme une résine de mélamine diluable dans l'eau en une proportion allant de 1 à 80% en poids, de préférence, de 20 à 60% en poids, par rapport à la teneur en corps solides de la dispersion de polyuréthane.
6. Composition de revêtement de base ou procédé selon la revendication 5, caractérisé par le fait que la composition de revêtement de base contient une résine polyester diluable dans l'eau et/ou une résine polyacrylate diluable dans l'eau et/ou une résine polyacrylate diluable dans l'eau, le rapport en poids de la résine de mélamine à la résine polyester et/ou la résine polyacrylate s'élevant à 2:1 à 1:4, et la proportion totale en résine de mélamine, résine polyester et résine polyacrylate, sur la base de la teneur en corps solides de la dispersion de polyuréthane, s'élevant à 1 à 80% en poids, de préférence, à 20 à 60% en poids.
7. Composition de revêtement de base ou procédé selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisé par le fait que la composition de revêtement de base contient un polyisocyanate bloqué conjointement avec une résine polyester diluable dans l'eau et/ou une résine polyacrylate diluable dans l'eau, la proportion en polyisocyanate, résine polyester et/ou résine polyacrylate s'élevant au total à 1 à 80% en poids, sur la base de la teneur en corps solides de la dispersion de polyuréthane.
8. Composition de revêtement de base ou procédé selon l'une des revendications 1 à 7, caractérisé par le fait que la composition de revêtement de base contient de 0,5 à 25% en poids de pigments métalliques par rapport à la teneur totale en corps solides de la dispersion de polyuréthane.
9. Utilisation de dispersions aqueuses, qui renferment
- a) comme matière filmogène, au moins une résine de polyuréthane non-réticulée, présentant un indice d'acide allant de 5 à 70, qui a été fabriquée en préparant à partir de:
- (A) polyéther- et/ou polyesterdiols linéaires, présentant une masse moléculaire allant de 400 à 3000,
- (B) diisocyanates et
- (C) composés, qui renferment deux groupes réactifs vis-à-vis des groupes isocyanate, au moins une partie des composés utilisés comme composant (C) présentant au moins un groupe rendu capable de former des anions, qui a été neutralisé, de préférence avant la réaction, par une amine tertiaire,
- un produit intermédiaire présentant des groupes isocyanate terminaux, dont les groupes isocyanate libres ont été ensuite mis à réagir avec un polyol renfermant au moins trois groupes hydroxyle, de préférence un triol,
- b) des pigments, et
- c) d'autres additifs usuels,
- comme compositions de revêtement de base pour la fabrication de revêtements à plusieurs couches,

protecteurs et/ou décoratifs, sur des surfaces de substrat.

10. Substrat revêtu par un revêtement à plusieurs couches, protecteur et/ou décoratif, qui a été obtenu par le fait que:

- (1) comme composition de revêtement de base, a été appliquée une dispersion aqueuse, qui contient
 - a) comme matière filmogène, au moins une résine de polyuréthane non-réticulée, présentant un indice d'acide allant de 5 à 70, qui a été fabriquée en préparant à partir de:
 - (A) polyéther- et/ou polyesterdiols linéaires, présentant une masse moléculaire allant de 400 à 3000,
 - (B) diisocyanates et
 - (C) composés, qui renferment deux groupes réactifs vis-à-vis des groupes isocyanate, au moins une partie des composés utilisés comme composant (C) présentant au moins un groupe rendu capable de former des anions, qui a été neutralisé, de préférence avant la réaction, par une amine tertiaire, un produit intermédiaire présentant des groupes isocyanate terminaux, dont les groupes isocyanate libres ont été ensuite mis à réagir avec
 - (D) d'autres composés renfermant des groupes réactifs vis-à-vis des groupes isocyanate,
 - b) des pigments, et
 - c) d'autres additifs usuels;
 - (2) à partir de la composition appliquée à l'étape (1), un film polymère a été formé sur la surface;
 - (3) sur la couche de base ainsi obtenue, a été appliquée une composition de couche de recouvrement transparente appropriée et, par la suite,
 - (4) la couche de base a été soumise à une cuisson conjointement avec la couche de recouvrement,
- caractérisé par le fait que la dispersion aqueuse de polyuréthane formant la composition de revêtement de base a été fabriquée par une réaction du produit intermédiaire obtenu à partir de (A), (B) et (C) avec un polyol, renfermant au moins trois groupes hydroxyle, de préférence, un triol, et par transfert du produit réactionnel ainsi obtenu dans une phase aqueuse.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65